

Таблица 1

Результаты конверсии бензиновых фракций на цеолитных катализаторах, модифицированных ГПС

Катализатор	T, °C	Выход газовой фазы, %	Выход жидкой фазы, %	ИОЧ
Н-ЦКЕ-Г	375	36,81	63,19	94,72
	400	42,90	57,10	96,66
	425	45,12	54,88	95,49
1% ГПС (W-Bi-Co)/99% Н-ЦКЕ-Г	375	34,07	65,93	96,81
	400	39,27	60,73	97,32
	425	45,56	54,54	99,00
3% ГПС (W-Bi-Co)/97% Н-ЦКЕ-Г	375	33,43	66,57	97,47
	400	36,92	63,08	98,29
	425	39,77	61,23	98,94

Таким образом, из водных солянокислых растворов получены вольфрамовисмутитовая кислота и ее соли кобальта и никеля. Методами УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии показано, что полученные ГПС относятся к 12 ряду со структурой Кеггина.

Установлено, что использование вольфрамовисмутита никеля в качестве модификатора цеолитных катализаторов повышает эффективность каталитического превращения бензиновых фракций, увеличивая октановое число до девяносто девяти пунктов по исследовательскому методу.

## Литература

1. Кожевников И.В., Матвеев К.И. Гетерополиоксиды в катализе // Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – № 11. – С. 1875.
2. Бахиш-Заде А. А., Смирнова Н. А., Шендерова Р. И. В кн. Нефтехимические синтезы. Баку, 1976, вып. 3, с. 88.
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов на модифицированных цеолитах ZSM – 5. // Теоретические основы химической технологии. - М., 2014. - Т.48. - №1. - С.1-7.
4. Власова Н.Д., Матвеева Е.Ю., Ильков В.И., Егорова Л.А., Ерофеев В.И. Влияние модифицирующей добавки вольфрамовисмутита кобальта и условий обработки на зауглерожённость цеолитных катализаторов конверсии прямогонных бензинов в высокооктановые бензины // Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Томск, НИ ТПУ 03-07 апреля 2017 г. – Томск, 2017 – Ч. 2. – С. 226 – 228.
5. Maksimovskaya R.L., Bondareva V.M. Aleshina G.L. NMR spectroscopic studies of interaction in solution during the synthesis of MoVTeNb oxide catalysts // Europ. J. Org. Chem. – 2008. – V. – N 31. – P. 4906 - 4914.
6. Misono M. и др. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, B27.
7. Furuta M., Sakala K., Misono M., Yoneda Y. Chem. Letters, 1979, № 1, p. 31.
8. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Изучение состава и физико-химических свойств молибдофосфатов кобальта. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 892–895.
9. Никитина Е.А. Гетерополиоксиды. М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
10. Поп, М.Т. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М.Т. Поп. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1990. – 223с.
11. Чернов Е. Б. Синтез и исследование свойств гетерополиоксидов декамолибдо-, декавольфрамогерманатов состава  $XZ_{10}O_{36}(n-)$ , где X – Ge, Z – Mo, W / Е.Б. Чернов, Е.Е. Чернова, В.М. Плотников, И.В. Сидоренкова // Известия Томского политехнического университета. 2006. - Т. 309. № 1. – С. 94-98.
12. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ./ Под ред. Ю.А. Пентина. - М.: Мир, 1991.- 536 с.
13. Patrut A., Bogge H., Forizs E., et al. // Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55. – No. 11–12. – P. 865 – 870.
14. М.С. Вайсбеккер, Л.А. Егорова Синтез никелевой соли вольфрамовисмутита и исследование ее термической стабильности. // Известия высших учебных заведений. Физика. Т., 2014 - Т. 57 - № 7/2. – С. 31-35.
15. Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Изаак Т.И. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 338–339.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ОРГАНОФИЛЬНЫМИ ГЛИНАМИ

Н.А. Байкова

Научный руководитель – д.т.н., проф. В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дициклопентадиен (ДЦПД) является побочным продуктом процесса пиролиза [1]. Является уникальным мономером из-за способности к полимеризации по нескольким механизмам. Один из них – метатезисная полимеризация. Полимеры из ДЦПД обладают хорошими прочностными характеристиками, устойчивы к действию высоких температур и агрессивных сред. Применяют в автомобилестроении для изготовления крупных деталей для грузовых машин и техники специального назначения [2].

В качестве катализаторов применяют катализаторы метатезисной полимеризации на основе комплексов галогенидов рутения [3].

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) обладает уникальным набором свойств, благодаря сшитой структуре, тем не менее есть необходимость в создании полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками. Для этого применяют модифицирование полимерных материалов минеральными наночастицами. В качестве наполнителя зачастую используют природные глины, являющиеся гидрофильными минеральными наполнителями. Для придания органофильности и лучшей совместимости с полимерной матрицей, минералы модифицируют различными поверхностно-активными веществами. Модифицирование может позволить получить наполнитель, способный самопроизвольно диспергироваться и распределяться равномерно в среде мономера [4].

Доступностью и широким применением обладают бентониты - природные глинистые гидроалюмосиликаты, основной компонент которых - монтмориллонит. Также бентониты содержат некоторые количества бейделлита, нонтронита и сапонита [4].

В качестве модификаторов для бентонита используют органические вещества, способствующие процессу эксфолиации, тем самым увеличивая межплоскостное расстояние. При этом происходит одновременно процесс гидрофобизации поверхности глины, обеспечивая совместимость с полимером [5].

#### Методика эксперимента

Как наполнитель использовали бентонит, модифицированный диалкил(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)диметиламмоний хлоридом при соотношении минерал : модификатор 5 : 1 (мас.).

В качестве мономера использовали дициклопентадиен (ДЦПД), Uniwise Co (КНР), с содержанием основного вещества 99 %. Очистку ДЦПД от продуктов окисления осуществляли кипячением с Na при 100-105 °C в течение 4 часов, далее дистилляцией: отгонкой в вакууме при 95 °C для удаления от низкокипящих примесей, а затем отгонкой в вакууме чистого мономера.

К расчетному количеству ДЦПД были добавлены ингибиторы Irganox 1010(0,1 %) и Irgafos 168(0,1 %) квалификации «ч». Органобентонит с мономером перемешивали при помощи роторного диспергатора ИКА T18 basic в течении 10 мин. при скорости 14000 об/мин. Для полимеризации использовали рутениевый катализатор Широ-Граббса [3] при соотношении катализатор : мономер 1:10000 мас. Форму с композицией выдерживали в течение 30 мин. при 80 °C, затем температуру подняли до 180 °C в течении одного часа и выдержали в течение одного часа при 180 °C. Затем форму охладили до 20-25 °C и извлекли образец.

Из пластины с помощью фрезеровального станка Roland EXG 350 изготовили стандартные образцы для испытаний на ударную вязкость по Изоду (ГОСТ 19109-84), изгиб (ГОСТ 4648-2014) и разрыв (ГОСТ 11262-80). Испытания проводили на универсальной испытательной машине UGT-AI7000-M (Тайвань) и копре UGT-7045-НМН (Тайвань).

#### Результаты и обсуждения

На графиках, приведенных на рис.1,2,3, показаны зависимости физико-механических свойств глино-полимерных композиций от содержания наполнителя в интервале концентраций от 0 до 6 %.

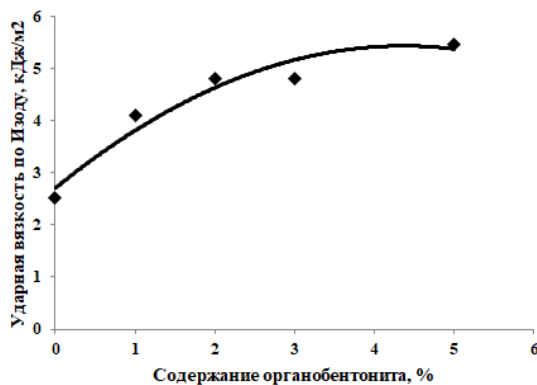
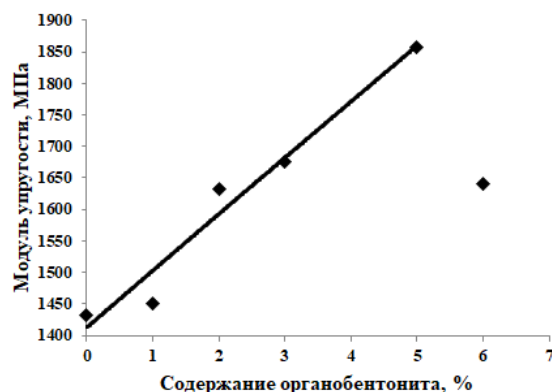


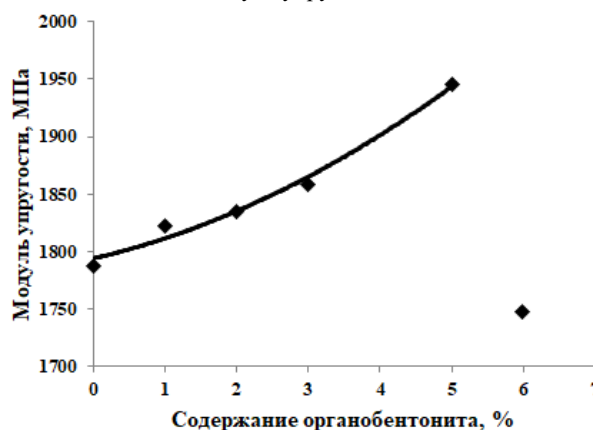
Рис. 1 Зависимость ударной вязкости композиции от содержания органобентонита

При увеличении значений степени наполнения органобентонитом от 0 до 6 % ударная вязкость композиции возрастает от 2,5 кДж/м² до 6 кДж/м², т.е. на 140 % по отношению к значениям ударной вязкости образца чистого ПДЦПД. Максимальный рост наблюдается в интервале концентраций органобентонита 0 - 2 %.



**Рис. 2** Зависимость модуля упругости при изгибе композиции от содержания органобентонита

Модуль упругости при изгибе в интервале концентраций органобентонита от 0 до 5 % возрастает от 1432 МПа до 1858 МПа, то есть на 29,7 %. При увеличении содержания наполнителя дополнительно на 1 % наблюдается снижение до 1647 МПа значения модуля упругости от максимального значения.



**Рис. 3** Зависимость модуля упругости при разрыве композиции от содержания органобентонита

Величина модуля упругости композиционного материала при разрыве увеличивается от 1788 МПа до 1946 МПа, (на 8,8 %) при наполнении от 0 до 5 % органобентонита. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя, как ранее, снижает величины модуля упругости до 1746 МПа.

Снижение показателей модуля упругости при изгибе и разрыве при концентрации органобентонита в ПДЦПД свыше 5 % можно объяснить тем, что для каждого нанонаполнителя существует собственный предел наполнения, после которого наночастицы стремятся образовать агрегаты микроразмеров. После этого характеристики композиции могут существенно измениться.

#### Литература

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Шарифуллин И. Г. и др. Использование реакций метатезисной полимеризации циклических олефинов для получения полимера дициклопентадиена //Пластические массы. – 2016. – №. 7-8. – С. 19-24.
3. Grubbs R. H. (ed.). Catalyst development. – Wiley-VCH, 2003.
4. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления. // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. № 3. С. 2.
5. Ray S. S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing //Progress in polymer science. – 2003. – Т. 28. – №. 11. – С. 1539-1641.